Über Massenwirkungen aromatischer Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

verfasst und der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Karl Bouda
aus Zweibrücken.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1893.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
zu Erlangen.
Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Seinem lieben Vater

Herrn Carl Bouda,

k. Hypothekenbewahrer,

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

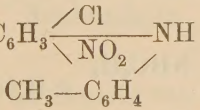
https://archive.org/details/IA41535711_0181

Einleitung.

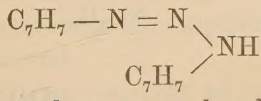
Da die vorliegende Arbeit sich mit den Einwirkungen aromatischer Basen beschäftigt, so dürfte es wohl am Platze sein, eine kurze Übersicht von Beispielen über die Darstellungsweisen dieser Umsetzungen vorauszuschicken.

Eine direkte Umsetzung von p-Toluidin gegen Anilin gibt August Laubenheimer[1]) an.

Versetzt man 1 Molekül Dinitrochlorbenzol und 3 Moleküle Para-toluidin mit soviel Alkohol, bis ein dicker Brei entsteht, und lässt man dann dieses Gemisch etwa 24 Stunden stehen, so bildet sich eine feste, aus gelben und roten Nadeln bestehende Krystallmasse, von denen die roten Nadeln aus Nitrochlorphenyl-p-tolylamin



bestehen, während die gelben Nadeln Diazoamido-p-toluol



sind. Hiebei erwähnt er noch, dass sich letztere Verbindung beim Erwärmen mit Eisessig unter Stickstoffentwicklung zu Kresol und p-Toluidin zersetzt.

---

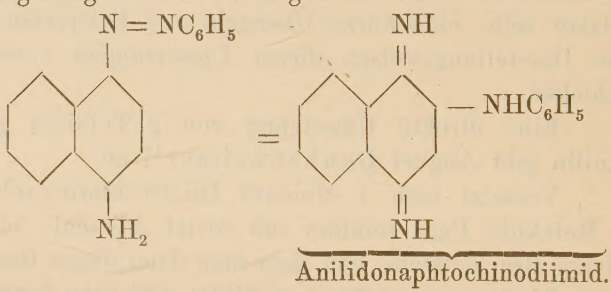
[1]) Ber. 11, S. 1157.

$$C_7H_7 - N = N \Big\rangle NH + H_2O$$
$$C_7H_7$$

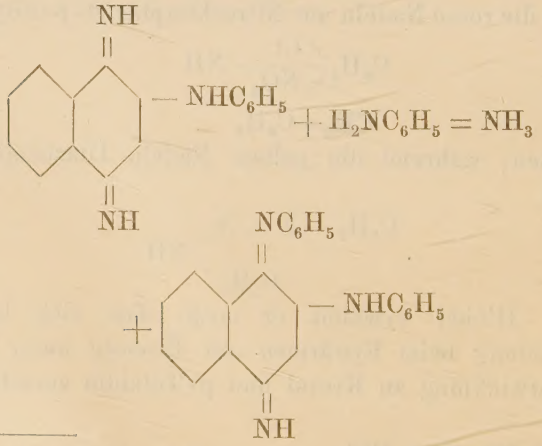
$$= \underbrace{C_6H_4(CH_3)OH}_{\text{Kresol}} + \underbrace{C_7H_7NH_2}_{\text{p-Toluidin}}$$
$$+ N_2.$$

Einen eclatanteren Beweis für die Verdrängung von Anilin liefert folgende Arbeit von O. Fischer u. E. Hepp[1]).

Bei dem Kondensationsvorgange bei der Synthese des Naphtylvioletts oder Naphtylblaus kann z. B. Benzolazo-α-naphtylamin bei Gegenwart von Anilin eine Umlagerung erleiden in folgendem Sinne:

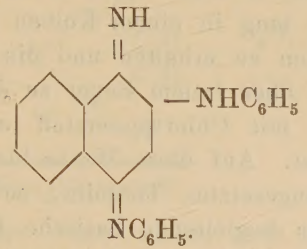


Letzteres reagiert dann mit dem Anilin in folgender Weise:

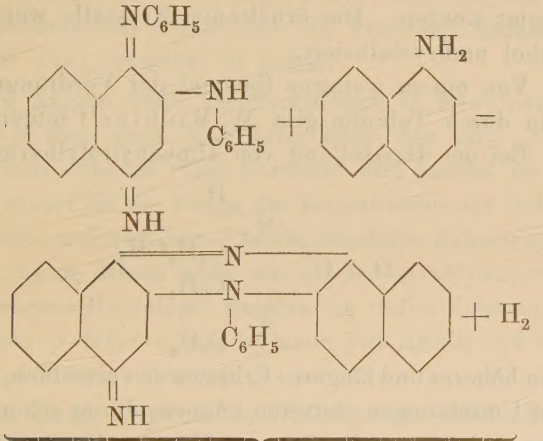


[1]) Ann. 272, S. 340.

oder es bildet sich das isomere Imid:



Diese Chinonimide setzen sich dann mit dem Naphtylamin in Induline um.



Naphtindulin

$+ C_6H_5NH_2$.

Interessant ist der Bericht von A. W. Hofmann[1]): „Über Beiträge zur Kenntnis der Kohlentheerfarbstoffe“, wobei es sich um die Gewinnung des Phenyltolylamin handelt, durch Einwirkung der doppelten Menge Toluidin auf das Rosanilinacetat.

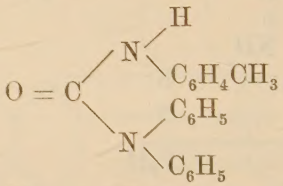
Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man zur Gewinnung dieses Körpers nicht erst das reine Toluidinblau darzustellen hat. Es genügt, eine Lösung des gewöhnlichen krystallisierten und getrockneten essig-

[1]) Ann. 132, S. 289.

sauren Rosanilins in dem doppelten Gewichte Toluidins einige Stunden lang in einem Kolben mit aufgesetzter Röhre im Sieden zu erhalten und die blau gewordene Masse alsdann über freiem Feuer zu destillieren. Das Destillat wird mit Chlorwasserstoff und hierauf mit Wasser versetzt. Auf diese Weise bleiben Anilin und überschüssig zugesetztes Toluidin, sowie andere das Phenyltolylamin begleitende basische Körper als salzsaure Salze gelöst; die sich abscheidende Ölschicht erstarrt in der Regel oder kann durch Rektifikation leicht gereinigt werden. Die erhaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert.

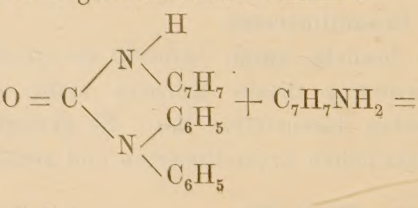
Von einem weiteren Beispiel der Verdrängung des Anilin durch Toluidin gibt W. Michler[1]) folgendes an:

Bei der Darstellung von Diphenyltolylharnstoff,

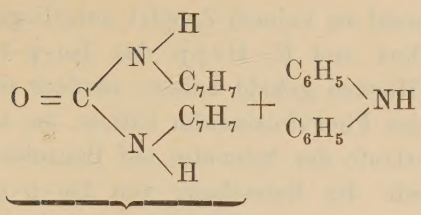


ist ein höheres und längeres Erhitzen zu vermeiden, da sonst leicht Umsetzungen eintreten können, die er schon in derselben Abhandlung bei Di- und Triphenylharnstoff angab.

Als nämlich das obige Gemisch von Toluidin und Diphenylharnstoff mit einem Überschuss von Toluidin mehrere Stunden auf 130° erhitzt wurde, resultierte ein in Alkohol schwerlöslicher Körper, dessen Schmelzpunkt bei 256° lag. Es entstand Ditolylharnstoff, indem hierbei die Reaktion in folgendem Sinne verläuft:



[1]) Ber. 9, S. 710.



Ditolylharnstoff.

In ähnlicher Weise wirkte auch o-Toluidin ein.

Ein wesentliches Ergebnis liefert die Arbeit von C. Schraube und E. Romig[1]): Zur Kenntnis des Iso-p-tolylrosindulins, worin über ein Versehen Aufklärung geschafft wird, woselbst es heisst:

Im August 1888 veröffentlichten O. Fischer und E. Hepp ihre erste Mitteilung über den mit „Rosindulin“ bezeichneten roten Farbstoff und fanden im weiteren Verlauf für die Frage der Konstitution der Induline eine Reihe anderer dem Phenylrosindulin nahestehender Körper, unter diesen auch ein als Iso-p-tolylrosindulin beschriebenes Homologe, welches sie durch Erhitzen von Benzolazo-p-tolyl-α-naphtylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck erhielten.

Da dieses Ergebnis im Widerspruch stand mit den von obigen Herren Schraube und Romig gemachten Versuchen, nahmen letztere dieselben wieder auf, bis es ihnen gelang, aus den Reaktionsprodukten der Einwirkung von Anilin auf Benzolazo-p-tolyl-α-naphtylamin in alkoholischer Lösung unter Druck p-Toluidin zu isolieren.

Um nun diesen Widerspruch zu lösen, stellten sie das Iso-p-tolylrosindulin auf synthetischem Wege dar.

Nach Reindarstellung des Körpers fanden sie Verschiedenheiten im Schmelzpunkt, in der Krystallform und in der Nuance der Ausfärbung auf tannierter Baum-

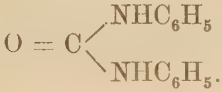
[1]) Ber. 26, S. 575.

wolle, worauf es keinem Zweifel unterliegen kann, dass O. Fischer und E. Hepp das Iso-p-tolylrosindulin nicht in Händen gehabt haben, sondern ein noch nicht ganz reines Phenylrosindulin hatten, da sonst bei analogem Verlaufe der Schmelze auf Benzolazo-p-tolyl-α-naphtylamin die Entstehung von Iso-p-tolylrosindulin zu erwarten gewesen wäre.

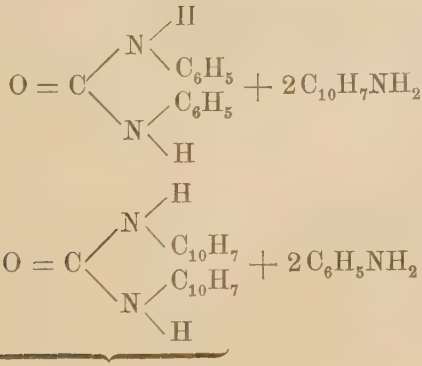
Experimenteller Teil.

Einwirkung von α- und β-Naphtylamin auf Diphenylharnstoff.

Diphenylharnstoff wurde dargestellt durch Erhitzen von 1 Teil Harnstoff mit 3 Teilen Anilin auf 150—170° und durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit dem Schmelzpunkte 236° rein erhalten.



Behandelt man nun dieses Diphenylharnstoff mit einem Überschuss von α-Naphtylamin im Schiessrohre unter Druck bei 150°, so resultiert ein Gemisch von Dinaphtylharnstoff, Anilin und überschüssig zugesetztem α-Naphtylamin.



Dinaphtylharnstoff.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol ist das in Alkohol schwerlösliche α-Dinaphtylharnstoff leicht rein zu erhalten, das daraus in kleinen glänzenden Nadeln vom bekannten Schmelzpunkte 270° ausfällt; bei dieser Temperatur beginnt der reine Körper, sich zu zersetzen.

Analog der Darstellung des α-Dinaphtylharnstoff ist diejenige des β-Dinaphtylharnstoff aus Diphenylharnstoff mit einem Überschuss von β-Naphtylamin auf 150° erhitzt; letzteres krystallisiert aus Alkohol, in dem es ebenfalls schwerlöslich, in feinen Nadeln aus, die bei 293° schmelzen.

In beiden Fällen konnte das Anilin nachgewiesen werden, indem ich zu der ersten Krystallisationslösung eine Chlorkalklösung gab; die intensive Blaufärbung bewies die Gegenwart von Anilin.

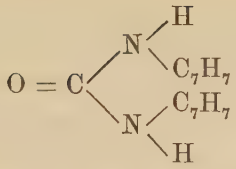
Einwirkung von p-Toluidin auf Triphenylguanidin.

Triphenylguanidin entsteht

$$C\begin{cases} NHC_6H_6 \\ =NC_6H_5 \\ NHC_5H_5 \end{cases}$$

durch Lösen gleicher Moleküle Anilin und Thiocarbanilid in Alkohol und Versetzen der siedenden Lösung mit Bleioxyd. Die von Bleisulfid filtrierte Lösung fällt man mit kaltem Wasser und krystallisiert den Niederschlag mit Alkohol um. Der reine Körper hat den Schmelzpunkt 143°.

Behandelt man nun das absolut trockene Triphenylguanidin mit p-Toluidin im Überschuss im Schiessrohre auf 200°, fraktioniert das gebildete Anilin und überschüssig zugesetzte p-Toluidin ab, so erhält man aus dem Reste durch Krystallisation neben gebildetem in Alkohol schwerlöslichem Ditolylharnstoff,



vom bekannten Schmelzpunkt 256° das verlangte Trytolylguanidin.

$$C\begin{cases}NHC_6H_5\\=NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + 3\,C_7H_7NH_2 = \underbrace{C\begin{cases}NHC_7H_7\\=NC_7H_7\\NHC_7H_7\end{cases}}_{\text{Tritolylguanidin.}} + 3\,C_6H_5NH_2.$$

Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus als farblose glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 123°.

Bei den ersten Versuchen erhielt ich stets nur Ditolylharnstoff, da die angewandten Materialien Feuchtigkeit enthielten, die bei dem längeren Erhitzen auf 150° obige Zersetzung hervorriefen.

Einwirkung von Toluidin und Naphtylamin auf Benzilidenanilin.

Benzilidenanilin entsteht durch Erwärmen gleicher Moleküle Anilin und Benzaldehyd.

$$C_6H_5CHO + H_2NC_6H_5 = \underbrace{C_6H_5 - CH = NC_6H_5}_{\text{Benzilidenanilin.}} + H_2O.$$

Es bildet aus Äther krystallisiert gelbe Krystalle vom Schmelzpunkte 49°.

a) Einwirkung von p-Toluidin.

Erhitzt man Benzilidenanilin längere Zeit mit der 3fachen Menge p-Toluidins am Rückflusskühler, fraktioniert dann das Gemisch, so geht das überschüssig zugesetzte p-Toluidin mit dem gebildeten Anilin über, in welchem mit Chlorkalklösung die charakteristische

Blaufärbung eintrat, wodurch das durch die Reaktion verdrängte Anilin nachgewiesen wurde. Zuletzt ging ein gelbes Öl über, das in der Kälte erstarrte, bei Handtemperatur jedoch wieder flüssig wurde. Auf Zusatz von etwas Ligroïn fielen gelbe Krystalle von Benziliden-p-toluidin vom Schmelzpunkte 151° aus.

$$C_6H_5 - CH = NC_6H_5 + C_7H_7NH_2$$
$$= \underbrace{C_6H_5 - CH = NC_7H_7}_{\text{Benziliden-p-toluidin.}} + C_6H_5NH_2$$

Beim Behandeln von Benzilidenanilin mit o-Toluidin konnte ebenfalls derselbe Nachweis auf Anilin gemacht werden; das nach vollständigem Entfernen des überschüssigen o-Toluidins erhaltene Benziliden-o-toluidin ist eine gelbe, dickflüssige Masse vom Siedepunkt 314°.

b) Einwirkung von α-Naphtylamin.

Benzilidenanilin wurde wieder mit der 3fachen Menge α-Naphtylamin längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Aus dem Reaktionsgemische entfernte ich den Überschuss von zugesetztem α-Naphtylamin durch verdünnten Alkohol, in welchem Auszug wieder das Anilin durch Chlorkalklösung nachzuweisen war. Den Rückstand krystallisierte ich aus konzentriertem Alkohol um, aus welchem Benziliden-α-naphtyl als hellgelbes Pulver ausfiel.

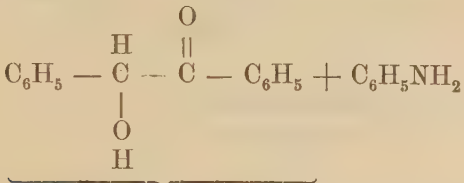
$$C_6H_5 - CH = NC_6H_5 + C_{10}H_7NH_2$$
$$= \underbrace{C_6H_5 - CH = NC_{10}H_7}_{\text{Benziliden-α-naphtyl.}} + C_6H_5NH_2$$

c) Einwirkung von β-Naphtylamin.

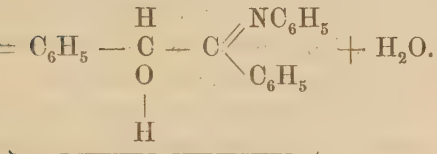
Das Benziliden-β-naphtyl wurde analog dem -α-naphtyl dargestellt; es ist in Alkohol leichter löslich und krystallisiert daraus in hellgelben bis weissen Krystallen vom Schmelzpunkte 102°. Hier konnte ebenfalls die Umsetzung gegen Anilin nachgewiesen werden, da Chlorkalklösung eine Blaufärbung hervorrief.

Einwirkung von Toluidin und Naphtylamin auf Anilbenzoïn.

Anilbenzoïn[1]) wird erhalten durch 3—4 stündiges Erhitzen von 10 gr Benzoïn mit 5 gr Anilin im Schiessrohre auf 200°.



Benzoïn.



Anilbenzoïn.

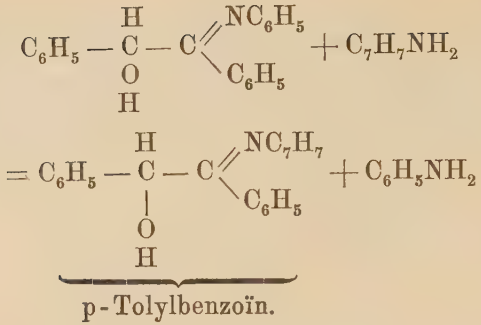
Die Masse besitzt nach der Reaktion eine syrupartige Konsistenz, die bei Gegenwart von Alkohol unter Reibung mit dem Glasstabe sofort hellgelbe Krystalle liefert vom Schmelzpunkt = 99°.

a) Einwirkung von p-Toluidin.

Beim Erhitzen von Anilbenzoïn mit der 3fachen Menge p-Toluidin im Schiessrohre auf 150° bildet sich eine gelbe dünnflüssige Masse, die, unter Schütteln mit verdünntem Alkohol behandelt, gelbe Krystalle ausschied. Die alkoholische Lösung enthielt neben überschüssig zugesetztem p-Toluidin auch gebildetes Anilin, das durch Bläuung mittelst Chlorkalklösung nachgewiesen werden konnte. Die Krystallmasse wurde aus Alkohol umkrystallisiert und gab dann Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 144° des Tolylbenzoïns.

---

[1]) Voigt: J. pr. (2) 34, 2.

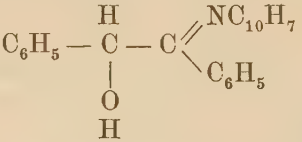


p-Tolylbenzoïn.

b) Einwirkung von β-Naphtylamin.

Analog der Einwirkung von p-Toluidin auf Anilbenzoïn entstand beim Erhitzen mit überschüssig zugesetztem β-Naphtylamin dasselbe dünnflüssige gelbe Produkt, woraus durch verdünnten Alkohol einerseits gelbe Krystalle ausfielen, andererseits in der Lösung Anilin nachgewiesen werden konnte.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das β-Naphtylbenzoïn rein dargestellt, das den bekannten Schmelzpunkt 129° besitzt.



β-Naphtylbenzoïn.

Einwirkung von p-Toluidin auf Anhydroformaldehydanilin.

Anhydroformaldehydanilin ist von Tollens[1]) aus Anilin und Formaldehyd hergestellt worden und besitzt die Formel:

$$C_6H_5 - N = CH_2.$$

[1]) Ber. 18, S. 3298.

Es bildet weisse seidenglänzende Nadeln, die zwischen 137 und 138° schmelzen.

Bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Anhydroformaldehyd tritt eine Umlagerung des Toluidins gegen Anilin ein, da eine verdünnte alkoholische Lösung das freigewordene Anilin durch Chlorkalklösung nachweisen lässt. Es bildet sich auch ein in feinen glänzenden Nadeln auskrystallisierendes Anhydroformaldehyd-p-toluidin,

$$H_2C = N - C_7H_7,$$

das bei 174—178° unter teilweiser Sublimation schmilzt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in p-Toluidin und in Trioxymethan.

$$3\,H_2C = N - C_7H_7 + 3\,H_2O =$$

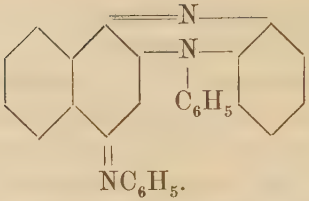
$$\underbrace{(CH_2O)_3}_{\text{Trioxymethan.}} + 3\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$$

p-Toluidin.

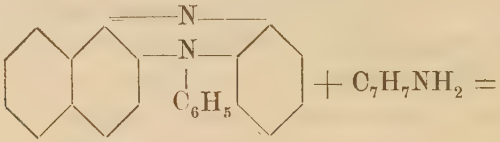
Analog entsteht auch durch Einwirkung von β-Naphtylamin auf Anhydroformaldehydanilin unter Abspaltung von Anilin die β-Naphtylverbindung, doch nehmen Tollens, Pratesi und Kolutoff an, dass beide Körper vielfache ihrer eigenen Molekulargrösse sind, da sie stets bei den Analysen zu Resultaten gelangten, die mit dem vielfachen der einfachen Formeln übereinstimmten.

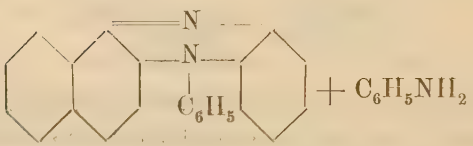
Einwirkung von Toluidin und α-β-Naphtylamin auf Rosindulin.

Rosindulin entsteht durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit 2 Teilen Anilin und 1 Teil salzsaurem Anilin auf 160° und bildet bronzeglänzende Prismen vom Schmelzpunkte 235°; dasselbe besitzt folgende Konstitutionsformel:



Zur Darstellung des o-Tolylrosindulins wird dasselbe mit der 3fachen Menge o-Toluidins im Schiessrohre auf ca. 200° während 12 Stunden erhitzt, wobei das Anilin durch o-Toluidin verdrängt wird.





o-Tolyrosindulin.

Das restierende Produkt wird zur Abtreibung sowohl des überschüssig zugesetzen o-Toluidins als auch des substituierten Anilins mit Wasserdampf behandelt, nachdem vorher etwas Natronlauge zugesetzt war, um die Übertreibung des Anilins und o-Toluidins leichter zu bewerkstelligen. Durch Filtration und Wegwaschen der Natronlauge, dann durch Umkrystallisation wurde der neu gebildete Körper rein erhalten mit dem Schmelzpunkt 193°.

Im Destillat war neben o-Toluidin auch Anilin enthalten, was durch die Blaufärbung bewiesen wurde, als ich Chlorkalklösung zusetzte.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

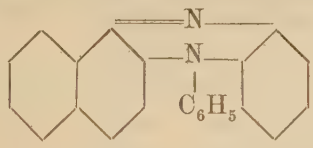
0,2013 gr Substanz lieferte bei einer Temperatur von 23° C. und einem Barometerstand von 746 mm 17,27 ccm Stickstoff.

Es wurden für $C_{29}H_{20}N_3$

berechnet:	gefunden:
10,24 % N.	9,9 % N.

Einwirkung von α-Naphtylamin auf Rosindulin.

Auch hier wurde das Rosindulin mit der 3fachen Menge von α-Naphtylamin auf 200° im Schiessrohre erhitzt. Das restierende Produkt behandelte ich mit verdünntem Alkohol, um das überschüssig zugesetzte α-Naphtylamin sowie das gebildete Anilin zu entfernen. Den Rückstand hievon krystallisierte ich dann behufs Reinigung einige Mal aus Toluolum und erhielt dann α-Naphtylrosindulin vom bekannten Schmelzpunkte 247°.



$NC_{10}H_7(\alpha)$.

β-Naphtylrosindulin wurde analog dargestellt und gereinigt wie das α-Derivat und lieferte Krystalle von bronzeglänzender Farbe, die bei 203° schmolzen.

Zur Kontrole wurde bei letzterem eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, die folgendes Resultat ergab:

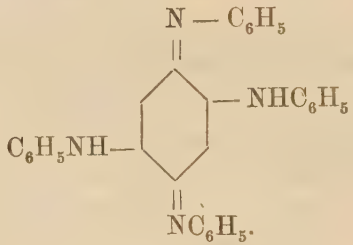
0,1498 gr Substanz lieferten bei einer Temperatur von 11° und einem Barometerstand von 745 mm 12,3 ccm Stickstoff.

Es wurden für $C_{32}H_{21}N_3$

berechnet:	gefunden:
9,4 % N.	9,5 % N.

Einwirkung von Toluidin auf Azophenin.

Vom Azophenin sind verschiedene Darstellungsarten bekannt. Eine derselben ist die Einwirkung von 5 Teilen Anilin und 1 Teil salzsaurem Anilin auf Nitrosoanilin bei 100°, wobei reichliche Mengen von Azophenin vom Schmelzpunkte 240° entstehen; seine Formel besitzt folgende Konstitution.



Behandelt man nun Azophenin mit o-Toluidin, letzteres in 3facher Menge, im Schiessrohre auf 200° circa 12 Stunden, behandelt dann das mit etwas Natronlauge alkalisch gemachte Gemisch mit Wasserdampf, so werden sowohl das überschüssig zugesetzte o-Toluidin als auch das substituierte Anilin abgeschieden.

Aus dem Rückstand resultiert durch öfteres Umkrystallisieren aus Toluol das Azophenin des o-Toluidins.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1570 gr Substanz gab bei einer Temperatur von 15° C. und einem Barometerstand von 732 mm 17,2 ccm Stickstoff.

Es wurde für $C_{31}H_{26}N_4$

berechnet:	gefunden:
12,32 % N.	12,36 % N.

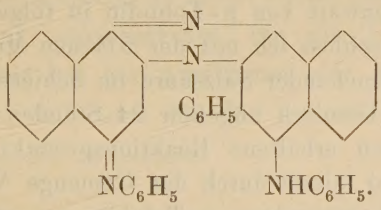
Behandelt man dagegen Azophenin mit p-Toluidin, so entsteht in derselben Weise, wie vorhin angegeben, das Azophenin des p-Toluidins, das den bekannten Schmelzpunkt 249° hatte.

Einwirkung von p-Toluidin auf Naphtylblau.

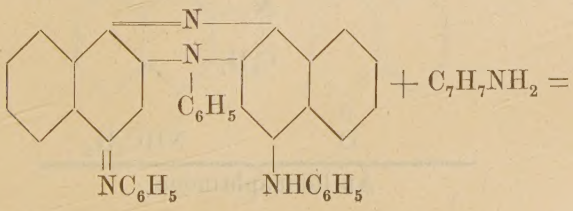
Erhitzt man 1 Teil Nitroso-β-naphtylamin und 10 Teile Anilin direkt auf 100°, so geht die anfangs gelbe Lösung rasch durch Braun in Blau über, und es scheiden sich alsbald schöne metallglänzende Nadeln von hauptsächlich chlorwasserstoffsaurem Naphtylblau ab, welches sich ohne weiteres durch Auskochen mit Alkohol rein erhalten lässt.

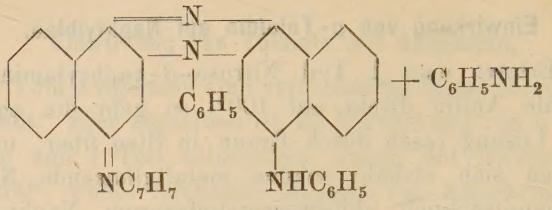
Zur Überführung in die Base kochte ich das in Alkohol suspendierte Naphtylblauhydrochlorat mit alkoholischem Kaliumhydroxyd, worauf ich das Produkt zur Entfernung des gebildeten Kaliumchlorids und überschüssig zugesetzten Kaliumhydroxyds mit Wasser auswusch.

Die Base vom Schmelzpunkte 302° hat folgende Konstitution:

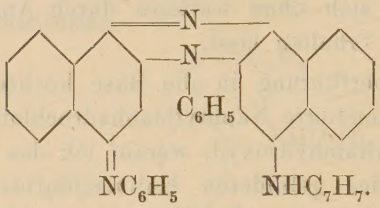


Dieselbe wurde nun mit der 3fachen Menge p-Toluidins im Schiessrohre auf 220° längere Zeit erhitzt. Das Produkt behandelte ich hierauf mit Wasserdampf bei Gegenwart von etwas Natronlauge, worauf das überschüssig zugesetzte p-Toluidin und das durch Chlorkalklösung nachweisbare durch Substitution erhaltene Anilin abgetrieben wurden.





oder:

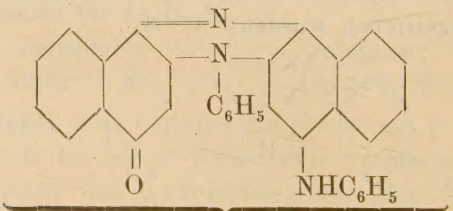


Der restierende aus Toluol verschiedene Mal umkrystallisierte Körper schmilzt bei 278°.

Da die Elementaranalyse keine genauen Anhaltspunkte gibt, behandelte ich den Körper zum Nachweis auf die Gegenwart von p-Toluidin in folgender Weise: Den Körper schloss ich mit der 5fachen Menge Eisessig und 1 Teil rauchender Salzsäure im Schiessrohr ein und erhitzte das Gemisch ungefähr 24 Stunden auf 220°.

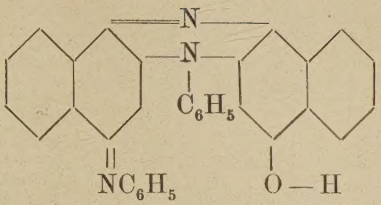
Das nun erhaltene Reaktionsprodukt machte ich alkalisch und leitete durch das Gemenge Wasserdampf, um das frei gewordene p-Toluidin zu erhalten. Das Destillat dampfte ich nach vorausgegangener Ansäuerung ein, machte alkalisch und konnte nun das Para-toluidin nachweisen.

In der Lösung blieb ein metallglänzendes Krystallpulver unlöslich:



Anilidonaphtindon,

während Oxynaphtindon



die alkalische Lösung violettrot fluorescierend färbte.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der kgl. Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Herrn Lehrer an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung der Arbeit zu teil werden liess, wie auch für das Interesse, welches er stets für dieselbe bekundete.